

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-139062

⑬ Int. Cl.³
C 07 D 201/04

識別記号

庁内整理番号
7169-4C

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ エプシロン-カプロラクタムの製造方法

アメリカ合衆国ニュージャージー
州プリンストン・マーレイ・
プレイス11

⑯ 特 願 昭57-4765

⑰ 出 願 昭57(1982)1月14日

優先権主張 ⑱ 1981年1月15日 ⑲ 米国(US)
⑳ 225157

㉑ 発 明 者 ウエルドン・カイ・ベル
アメリカ合衆国ニュージャージー
州ペニントン・バード・スト
リート428

㉒ 出 願 人 モービル・オイル・コーポレー
ション

アメリカ合衆国ニューヨーク州
ニューヨーク市イースト・フオ
ーティセカンド・ストリート15
0

㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

㉔ 発 明 者 クラレンス・デイトン・チャン

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

エプシロン-カプロラクタムの製造方法

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

(1) シクロヘキサノンオキシムをシリカ対アル
ミナの比が少なくとも12で、かつ拘束指数が1
~12であるゼオライトに通過させることを特徴
とするエプシロン-カプロラクタムの製造方法。

(2) 前記ゼオライトがZSM-5である前記特許
請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) 前記ゼオライトがZSM-11である前記特
許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(4) 前記ゼオライトがZSM-23である前記特
許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(5) 前記ゼオライトがHZSM-5である前記特
許請求の範囲第(2)項に記載の方法。

(6) 前記ゼオライトがHZSM-11である前記
特許請求の範囲第(3)項に記載の方法。

(7) 前記ゼオライトがHZSM-23である前記
特許請求の範囲第(4)項に記載の方法。

(1)

(8) 前記反応を0.01~10のLHSVで行う前
記特許請求の範囲のいずれか1項に記載の方法。

(9) 前記反応を約149°~538℃(300°
~約1,000°F)の温度で行う前記特許請求の範
囲のいずれか1項に記載の方法。

(10) 前記反応を3.45~3447.1 KPa(0.5
~500 psig)の圧力において行う前記特許請
求の範囲第(1)項に記載の方法。

(11) 前記の元のカチオンの少なくとも一部分が水
素；希土類金属もしくは希土類金属の混合物；ア
ルミニウム；マンガン；周期律表第Ⅱ族、第ⅥB
族もしくは第Ⅷ族の金属；またはそれらの混合物
で置換されている前記特許請求の範囲のいずれか
1項に記載の方法。

(12) 前記ゼオライトがニッケルカチオンを含有
している前記特許請求の範囲第(1)~(11)項のいず
れか1項に記載の方法。

(13) 前記ゼオライトがパラジウムカチオンと亜
鉛カチオンを含有している前記特許請求の範囲第
(1)~(11)項のいずれか1項に記載の方法。

(2)

3. [発明の詳細な説明]

この発明はカプロラクタムの製造に関する。さらに詳しくは、この発明はシクロヘキサノンオキシムをゼオライトの土に通すことによるラクタムの製造に関する。

この発明はシクロヘキサノンオキシムを SiO_2 対 Al_2O_3 の比が少なくとも 12 で、かつ拘束指数 (Constraint Index) が 1 ~ 12 のゼオライトの土に通過させることから成るカプロラクタムの製造方法を提供する。

シクロヘキサノンオキシムからのカプロラクタムの製造はよく知られている。例えば、この化合物の転移反応は早くも 1900 年にアナーレン (Ann.) 312, 187 (1900) に報告された。特許文献もまたカプロラクタムを生成させる各種反応を開示している。例えば、アメリカ特許第 3,016,375 号明細書はポリリン酸を使用するシクロヘキサノンオキシムの転移反応を教示している。

さらに、アメリカ特許第 3,000,877 号明細
(3)

使用するカプロラクタムへの転化を教示している技術は知られていない。普通の製造において、シクロヘキサノンオキシムのエプシロン-カプロラクタムへの転移反応は均質 (液相) 触媒としての硫酸を使用して高選択率で達成されている。しかしながら、この反応は続いて過剰のアンモニアの添加によつて反応混合物を中和する処理と最終生成物からの硫酸アンモニウムの分離処理を必要とする。硫酸は再循環のためにその塩から容易には再回収できないから、大量の硫酸アンモニウムが共生成するという結果になる。固体の酸触媒による気相反応はこれら後者の問題を取り除いてある改良をもたらした。しかしながら、従来研究された固体酸触媒は老化が速く、一般に選択性の低下を付随することがわかった。ZSM-5 タイプの触媒は改良された老化特性と選択特性を示す。

この発明において用いられる結晶性ゼオライトは異例の性質を示す新規な群のゼオライト系物質である。これらのゼオライトは異状に低いアルミナ含量、すなわち高いシリカ対アルミナモル比を

(5)

書は 6-アセトキシカプロン酸または 6-アセトキシカプロン酸ラクトン付加物と水性アンモニアとの反応を含むカプロラクタムの製造方法を教示している。アメリカ特許第 3,000,878 号明細書はアルキル置換エプシロン-カプロラクトンを水性アンモニアと反応させることによつて、アメリカ特許第 3,000,879 号明細書は 6-ヒドロキシカプロアミドを水中で加熱することによつて、またアメリカ特許第 3,000,880 号明細書はエプシロン-カプロラクトンを水性 R-NH_2 (ただし、R は水素または低級アルキルである) と一緒に加熱することによつてカプロラクタムを製造することをそれぞれ開示している。

ジャーナル オブ キャタリシス (Journal of Catalysis) 6, 247~253 (1966) において、ピー・エス・ランディス (P.S. Landis) およびピー・ビー・ベヌート (P.B. Venuto) は Y ゼオライト上でのシクロヘキサノンオキシムの転移反応を開示している。

しかしながら、触媒として既開示ゼオライトを
(4)

有するけれども、それらはシリカ対アルミナのモル比が 30 を超えても非常に活性である。触媒活性は一般に骨格アルミニウム原子および/またはこれらアルミニウム原子と連結したカチオンに基因するから、上記ゼオライトの活性は驚くべきものである。これらのゼオライトは他のゼオライトの、例えば X タイプおよび A タイプのゼオライトの骨格の不可逆的な圧潰を誘発する高温において蒸気の存在にもかかわらず、長期間それらの結晶性を保持している。さらに、炭素質の沈着物が形成されても、それらは活性を回復する通常の温度より高温で燃焼させることによつて除去することができる。触媒として使用されるこれらのゼオライトは、一般に低いコークス形成活性を有し、従つて炭素質の沈着物を空気のような酸素含有ガスにより燃焼させることによる再生と再生の間の運転の長寿命をもたらす。

この新規な群のゼオライトの結晶構造の重要な特性は小孔のリンデ (Linde) A と大孔のリンデ X の中間の有効孔サイズ、すなわちその構造の孔

(6)

の窓が酸素原子によつて連結される10員環のケイ素原子によつて与えられるだろうような大きさのものである孔サイズを有することに基づいて結晶内自由空間への、およびその自由空間からの選択、拘束された接近と出入を許容することである。もちろん、これらの環は結晶性ゼオライトのアニオン骨格を作っている四面体の規則的配列によつて形成されるものであり、酸素原子自体はその四面体の中心でケイ素(またはアルミニウムなど)原子に結合されていることを理解すべきである。

すでに言及したシリカ対アルミナのモル比は普通の分析によつて定量することができる。この比はゼオライト結晶の剛いアニオン骨格における比をできるだけ厳密に表わすことを、そしてそのチャンネル内のバインダーまたはカチオン形態もしくは他の形態中のアルミニウムは除外することを意味する。少なくとも12のシリカ対アルミナモル比を持つゼオライトが有効であるけれども、ある場合は例えば1600およびそれ以上の実質的

(7)

キサンを自由に吸着するような有効孔サイズを有している。さらに、その構造はより大きな分子に対しては拘束された接近を許容するものでなければならない。このような拘束接近が存在するかどうかは既知の結晶構造から判定することも時には可能である。例えば、1つの結晶における唯一の孔の窓がケイ素原子とアルミニウム原子の8員環によつて形成されているならば、そのとき正ヘキサンより大きい断面積の分子による接近は全く許されず、そのゼオライトは所望のタイプのものではない。10員環の環の窓が好ましいが、幾つかの例では環の過度のひだ、または孔の閉塞がそれらのゼオライトを効果のないものにするだろう。

12員環は理論上有利な転化をもたらすのに十分な拘束性を与えないように思われるけれども、TMAオフレ石のひだ付き12員環構造はかなりの拘束接近を示すことが注目される。他の理由から効力がある他の12員環構造も存在し、従つて特定のゼオライトの有効さを単に構造の理論的考察からもつぱら判定することがこの発明の意図で

(9)

により大きいシリカ/アルミナ比を有するゼオライトを使用するのが好ましい。さらに、この発明において他に特徴付けられるが、アルミニウムを実質的に含まないゼオライト、すなわち無限大までのシリカ対アルミナ比を有するゼオライトも有効であり、そして幾つかの例では好ましくさえあることが見い出される。このような“高シリカ”の、すなわち“高度にケイ素質”のゼオライトもこの記述内に含まれるものとする。また、この発明において記述される有効なゼオライトの実質的に純粋のシリカ類似物、すなわち測定可能量のアルミニウムは有しないが(シリカ対アルミナのモル比が無限大)、開示された特徴を他に具現しているゼオライトもこの定義に含まれるものとする。

この新規な群のゼオライトは賦活後水に対する結晶内吸着能より大きい正ヘキサンに対する結晶内吸着能を獲得する。すなわち、それらは“疎水性”を示す。この疎水特性は幾つかの適用に有利に使用するのを可能にする。

この発明で有効な新規な群のゼオライトは正ヘ

(8)

はない。

ゼオライトが正パラフィンより大きい断面積の分子に対して必要な拘束接近を持つか否かを結晶構造から判定することを試みるよりは、この発明で定義される“拘束指数”の単純な測定を次の操作に従つて大気圧においてゼオライトの試料に正ヘキサンと3-メチルペンタンの等重量混合物を連続的に通すことによつて行うのがよい。ペレットまたは押出物の形のゼオライトの試料をほぼ荒砂の大きさの粒径に砕き、それをガラス管に詰める。試験に先き立つて、そのゼオライトを540℃の空気の流れて少なくとも15分処理する。このゼオライトに次にヘリウムをフラッシュし、その温度を290℃と510℃の間に調整して10%と60%の間の総転化率を得る。このゼオライトに炭化水素の混合物を1液体時間当り空間速度(すなわち、1容量-液体炭化水素/ゼオライト容量/時間)で、4:1のヘリウム対(全)炭化水素のモル比を与えるヘリウム希釈により通す。流れについて20分後、流出ガスの試料を採取し、

(10)

物質の拘束指数(CI)を次に示す。

第 1 表

	C.I.
ZSM-4	0.5
ZSM-5	8.3
ZSM-11	8.7
ZSM-12	2
ZSM-23	9.1
ZSM-35	4.5
ZSM-38	2
ZSM-48	3.4
TMAオフレ石	3.7
斜プロライト	3.4
ベータ	0.6
H-ゼオロン(モルデン非石)	0.4
レイ(REY)	0.4
無定形シリカ-アルミナ	0.6
エリオン石	3.8

上記の拘束指数は重要で、この発明において有用なゼオライトの臨界的定義でさえある。このパ

(12)

そして最も好適にはガスクロマトグラフィーによつて分析して2種の炭化水素のそれぞれについて未変化のまま残っている部分を定量する。

上記の実験操作はほとんどのゼオライト試料について10~60%の所望とされる総転化率を達成するのを可能にし、そして好ましい条件を表わすけれども、並はずれて高いシリカ対アルミナのモル比を有するゼオライトのような非常に低い活性度の試料については若干より厳しい条件を用いることが時々必要になるだろう。これらの例では、約540℃までの温度と0.1またはそれ以下のような1より小さい液体時間当り空間速度を約10%の最低総転化率を達成するために用いることができる。

“拘束指数”は次のように計算する。

$$\text{拘束指数} = \frac{\log_{10}(\text{残留しているヘキサンの部分})}{\log_{10}(\text{残留している3-メチルペンタンの部分})}$$

拘束指数は2つの炭化水素の分解速度定数の比に近い。この発明に適したゼオライトは1~12の拘束指数を持つものである。幾つかの典型的な

(11)

ラメーターの正にその本性とそれを求める前記方法は、しかしながら、与えられたゼオライトが若干異なる条件下で試験することができ、そのために異なる拘束指数を示す可能性を認める。拘束指数は操作(転化)の厳しさとバインダーの存否により若干変る模様である。同様にゼオライトの結晶サイズや吸蔵汚染物の存在などのような他の変数も拘束指数に影響があるだろう。従つて、特定のゼオライトの拘束指数について1~12の範囲で1つ以上の値を与えるように試験条件を選ぶことも可能であることが認められるだろう。このようなゼオライトもこの発明で定義される拘束された接近を示し、従つて1~12の範囲の拘束指数を有すると見なされるべきである。また、前記範囲の温度および転化率の範囲に入る2つまたはそれ以上の条件の組で試験するとき1よりわずかに小さい、例えば0.9の拘束指数の値、または12より若干大きい、例えば14もしくは15の拘束指数の値を与える、1~12の範囲内の少なくとも1つの他の値を有するゼオライトも1~12の

(13)

範囲の拘束指数を有し、従つて定義された新規な群の高度にケイ素質のゼオライトの範囲内に入るものとする。かくして、この発明で用いられる拘束指数の値は排除的値というよりは包括的値である。すなわち、ある結晶性ゼオライトが前記の試験用定義内の条件の任意の組み合わせによつて1~12の範囲の拘束指数を有すると同定されるとき、それはその同一のゼオライトが定義された条件の他の条件下で試験されるとき1~12の範囲を外れる拘束指数の値を与えようと、あるいはそうでなかろうとこの新規なゼオライトの定義に包含されるのである。

この発明で定義される新規な群のゼオライトを例示すると、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48および他の同様の物質がある。

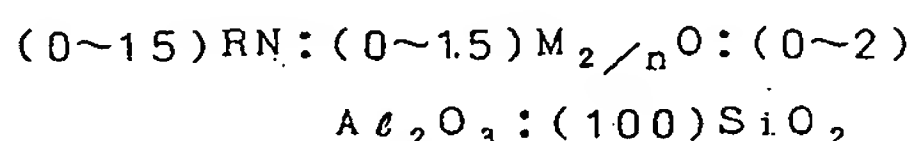
ZSM-5はアメリカ特許第3,702,886号およびアメリカ再発行特許第2,994,880号明細書に非常に詳細に記載されている。ZSM-11はアメリカ特許第3,709,979号明細書に記載されて

(14)

いる。ZSM-12はアメリカ特許第3,832,449号明細書に記載されている。ZSM-23はアメリカ特許第4,076,842号明細書に記載されている。ZSM-35はアメリカ特許第4,016,245号明細書に記載されている。ZSM-38はアメリカ特許第4,046,859号明細書に一層詳しく記載されている。

上記ゼオライトのそれぞれのX線回折像もそれぞれの参考文献に示されている。

ZSM-48は100モルのシリカ当りの無水酸化物のモル数換算で次の通り同定することができる。



(式中、Mはn個の原子価を有する少なくとも1個のカチオンであり、そしてRNは少なくとも1個の、 $pK_a \geq 7$ のアミン官能基を有する $C_1 \sim C_{20}$ の有機化合物である)

特に、その組成が四面体構造の骨格アルミニウムを含有しているときは、アミン官能基の部分は

(15)

ピークの高さIおよび 2θ (ただし、 θ はドラッグの角度である)の関数としての位置は分光計の記録紙から読み取った。これらのデータから、相対強度 $100 \frac{I}{I_0}$ (ただし、 I_0 は最強の線またはピークの強度である)、および記録された各線に対応する、面間々隔(\AA)の $d(\text{obs})$ を計算した。前記表において、相対強度は符号W=弱、VS=非常に強、およびW-S=弱~強によつて与えられる。ナトリウムのカチオン類によるイオン交換は面間々隔がある微小シフトをし、また相対強度が変化した実質的に同一回折像を示す。他の微小変化が個々の試料のケイ素対アルミニウムの比に応じて、また熱処理に供されたときに起り得る。

ZSM-48はシリカ原料、水、RN、アルカリ金属酸化物(例えば、ナトリウム)および任意にアルミナを含有する反応混合物から製造することができる。反応混合物は酸化物のモル比換算で次の範囲に入る組成を有すべきである。

(17)

特開昭57-139062(5)

プロトン化されていてもよいことが認められている。二重にプロトン化された形は普通の表示法では $(RNH)_2O$ であろうが、これは化学量論上は $2RN+H_2O$ と同等である。

合成ゼオライトZSM-48の固有X-線回折像は次の有意線を有する。

第 2 表

ZSM-48の固有線	
$d(\text{オングストローム})$	相対強度
11.9	W-S
10.2	W
7.2	W
5.9	W
4.2	VS
3.9	VS
3.6	W
2.85	W

これらの値は標準的な方法で測定した。輻射線は銅のK- α ダブレットで、帯記録紙ペンレコーダーを持つシンチレーション計数分光計を用いた。

(16)

第 3 表

反応試剤	広い範囲	好ましい範囲
Al_2O_3/SiO_2	$=0\sim 0.02$	$0\sim 0.01$
Na/SiO_2	$=0\sim 2$	$0.1\sim 1.0$
RN/SiO_2	$=0.01\sim 2.0$	$0.05\sim 1.0$
OH^-/SiO_2	$=0\sim 0.25$	$0\sim 0.1$
H_2O/SiO_2	$=10\sim 100$	$20\sim 70$
$H^+(\text{添加})/SiO_2$	$=0\sim 0.2$	$0\sim 0.05$

上記表において、RNは $pK_a \geq 7$ のアミン官能基を有する $C_1 \sim C_{20}$ の有機化合物である。この混合物をその物質の結晶ができるまで $80\sim 250^\circ\text{C}$ において保持する。 $H^+(\text{添加})$ は添加水酸化物のモル過剰で添加した酸のモル数である。 $H^+(\text{添加})$ とOHの値を計算する場合、酸(H^+)という用語は遊離イオンであるか、配位イオンであるヒドロニウムイオンとアルミニウムの両者を包含する。かくして、例えば硫酸アルミニウムは酸化アルミニウムと硫酸と水の混合物と考えられるだろう。アミン塩酸塩はアミンとHClの混合物と思われる。高度にケイ素質の形のZSM-48を製造

(18)

する場合、アルミナは添加しない。かくして、存在するアルミニウムだけが反応試剤中に不純物として生ずる。

結晶化はオートクレーブ又は静止ポンペ反応器中での圧力下で80°～250℃において行うのが好ましい。その後結晶をその液体から分離し、回収する。この組成物は適当な酸化物を供給する物質を用いて製造することができる。このような組成物にはケイ酸ナトリウム、シリカヒドロゾル、シリカゲル、ケイ酸、RN、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、酸化アルミニウムまたはアルミニウム自体がある。RNは前記定義の、少なくとも1個の $pK_a \geq 7$ のアミン官能基を含有している $C_1 \sim C_{20}$ の有機化合物であり、 $C_3 \sim C_{18}$ の一级、二级および三级アミン、環式アミン(ピペリジン、ピロリジンおよびピペラジンのような)、およびポリアミン、例えば $NH_2 - C_nH_{2n} - NH_2$ (ただし、 n は4～12である)のような化合物がある。

(19)

アルミナのモル比が本質的に無限であるそのような触媒の使用を意図している。これらの特許明細書の引用は従つて開示された結晶性ゼオライトをそれら特許明細書において検討されている特定のシリカーアルミナのモル比を有するものに限定するものと解されるべきではなく、そのようなゼオライトは実質的にアルミニウムを含んでいなくてもよく、しかし開示された物質と同じ結晶構造を有し、そしてこれらも幾つかの適用において有効であり、あるいは好ましくさえあることがこゝに判明する。それはX-線回折“指紋”によつて同定される、特定の結晶性ゼオライト物質の同一性を確立する結晶構造である。

上記の特定のゼオライトは有機カチオンの存在下で製造されるときは触媒作用上実質的に不活性である。それはおそらく結晶内の自由空間が形成用溶液からの有機カチオンによつて占められている故であろう。それらは、例えば不活性ふん阻気中540℃で1時間加熱し、続いてアンモニウム塩で塩基交換し、次いで空気中で540℃におい

(21)

元のカチオンは次に少なくとも一部分は、例えば煅焼、含浸および/またはイオン交換によつて他のカチオンにより置換することができる。かくして、元のカチオンは水素形もしくは水素イオン前駆体形に、または元のカチオンが、特定のには周期律表第II族、第VIB族、例えばクロムおよびモリブデン、および第VIII族を含めて第II～VIII族の金属によつて置換されている形に変換される。かくして、例えば元のカチオンをアルミニウムイオンで、またはヒドロニウムイオンで交換することが企図される。これらの触媒作用的に活性な形態のものとしては、特に水素、希土類金属、アルミニウム、マンガン、および周期律表第II族、第VIB族および第VIII族の他の金属があるだろう。

前記特許明細書を挙げてこの発明の新規な群の特定の物質類の例を非常に詳しく述べているのは、それら特許明細書に開示された結晶性ゼオライトをそれらそれぞれのX-線回折像を基礎にして同定しようとしたことにあることを理解すべきである。前記で検討したように、この発明はシリカ対

(22)

て煅焼することによつて賦活することができる。形成用溶液中の有機カチオンの存在はこのタイプのゼオライトの形成にとつて絶対的に本質的なことではない。しかしながら、これらカチオンの存在はこの特別な群のゼオライトの形成に有利であるようである。さらに一般的には、このタイプの触媒はアンモニウム塩による塩基交換、続いての空気中での約540℃における15分から24時間までの煅焼によつて賦活するのが望ましい。

天然ゼオライトも場合によつては塩基交換、蒸熱、アルミナ抽出および煅焼のような各種賦活操作および他の処理の単独または併用によつてこの発明で規定される群のゼオライト構造に転化することができる。このように処理することができる天然の鉱物にはフェリエル石、プリュウスター石、ステイルバイト、ダチアルジ石、准輝弗石、輝弗石および斜プロライトがある。

この発明における使用に対して好ましい結晶性ゼオライトとしてはZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38お

(23)

よび ZSM-48 があり、そして ZSM-5 が特に好ましい。

この発明の好ましい局面において、そのゼオライトは、とりわけ乾燥水素形で 1.6 g/cm^3 以上の結晶骨格密度を与えるものとして選ばれる。前記で検討した基準の 3 つを全て満足するゼオライトが幾つかの理由から最も望ましいことが見いだされた。例えば、炭素水素の生成物または副生成物が接触的に形成されるとき、そのようなゼオライトはガソリンの沸点範囲の炭化水素生成物の生成を最大にする傾向がある。従つて、この発明に関して好ましいゼオライトは約 1 ～ 約 12 の前記定義の拘束指数、少なくとも 12 のシリカ対アルミナのモル比および 1.6 g/cm^3 以上の乾燥結晶の密度を有するものである。既知構造に対する乾燥密度は、例えばダブリュー・エム・メーアー (W. M. Meier) による報文・ゼオライト (ZEOLITE) の第 19 ページに示されるように、 1.000 \AA^3 当りのケイ素原子とアルミニウム原子の数から計算することができる。この報文はソサイティー

(23)

安定な構造をもたらすことを期待させるだろう。この自由空間は、しかしながら、触媒活性場所として重要である。この発明の範囲には入らない幾つかのゼオライトを含めて、若干の典型的ゼオライトの結晶骨格密度を次に示す。

第 4 表

	ポイド容積	骨格密度
フェリエル石	0.28 cc/cc	1.76 g/cc
モルデン弗石	0.28	1.7
ZSM-5、-11	0.29	1.79
ZSM-12	—	1.8
ZSM-23	—	2.0
ダチアルジ石	0.32	1.72
L	0.32	1.61
斜プロクロライト	0.34	1.71
濁弗石	0.34	1.77
ZSM-4 (オメガ)	0.38	1.65
輝弗石	0.39	1.69
P	0.41	1.57
オフレ石	0.40	1.55
レビー石	0.40	1.54
毛弗石	0.35	1.51
グメリン弗石	0.44	1.46
斜方弗石	0.47	1.45
A	0.5	1.3
Y	0.48	1.27

(25)

特開857-139062(7)

オブ ケミカル インドストリー (Society of Chemical Industry) (ロンドン、1968年) が刊行したプロシーディングス オブ ザ コンファレンス オン モレキュラー シーズ (PROCEEDINGS OF THE CONFERENCE ON MOLECULAR SIEVES) (ロンドン、1967年4月) にある。

結晶構造が未知の場合、結晶の骨格密度は古典的な比重びん法によつて測定することができる。例えば、乾燥水素形のゼオライトをその結晶によつて吸着されない有機溶剤中に浸漬することによつて測定することができる。あるいは、水銀は結晶間の隙間を満たすが、結晶内の自由空間には侵入しないから、水銀ポロシメトリー法によつて結晶密度を測定することができる。

この特別の群のゼオライトの並みはずれて持続性の活性と安定性は約 1.6 g/cm^3 以上のその高結晶アニオン骨格密度と関連付けることが可能である。この高密度は結晶内の比較的少ない自由空間と必然的に関連しなければならず、これはさらに

(24)

ゼオライトをアルカリ金属形で合成するとき、そのゼオライトは一般に、水素形を生むアンモニウムイオン交換およびそのアンモニウム形の煅焼の結果としてアンモニウム形の間形成によつて水素形に好適に転化される。水素形に加えて、元のアルカリ金属が 1.5 重量% 以下に低下したゼオライトの他の形も用いることができる。かくして、ゼオライトの元のアルカリ金属は例としてのニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、カルシウムまたは希土類金属を含めて、周期律表第 I ～ VIII 族の他の適当な金属カチオンによるイオン交換によつて置換することができる。

特に望ましい化学的転化方法を実施する場合、上記の結晶性ゼオライトを反応試剤のもう一つの物質から成るマトリックスと配合し、その方法で用いられる温度と他の条件にもたらすのが有用であるだろう。このようなマトリックス物質はパイプンダーとして有用であつて、多くのクラッキング方法において遭遇する厳しい温度、圧力および反応試剤の原料流れの速度条件について触媒に対し

(26)

てより大きな抵抗性を付与する。

有用なマトリックスの物質には合成物質および天然産物質の両方、ならびにクレー、シリカおよび／または金属酸化物のような無機物質がある。後者の物質は天然産でも、あるいはシリカと金属酸化物との混合物を含めて、ゼラチン状沈殿物またはゲルの形の物質のどちらでもよい。ゼオライトと複合できる天然クレーにはモンモリロン石およびカオリンの族のものがある。これらの族にはサブベントナイトとデイキシ(Dixie)として一般に知られるカオリン、マクナミージーオーシア(McNamee-Georgia)およびフロリダ(Florida)クレーまたは主鉱物成分がハロイ石、高陵石、ジツカイト、真珠高陵土またはアナウキシットである他のクレーがある。このようなクレーは元の採鉱された、または煅焼、酸処理もしくは化学的改質に初めに付された原料状態で用いることができる。

前記物質に加えてさらに、この発明で用いられるゼオライトはアルミナ、シリカーアルミナ、シ

(27)

易に除去することができる非反応性の溶剤が用いることができる。溶剤の量は臨界的であるようには思われえないが、オキシムとの溶液は約1〜約50重量%の溶剤と補足量のオキシムとの範囲から成る。

実施例 1

実施例3および4で使用されるHZSM-5は次のようにして製造した。16部の水と27.7部のケイ酸ナトリウム(28.7 wt%の SiO_2 、8.9 wt%の Na_2O 、62.4%の H_2O)とを混合し、続いて0.08部のダクサド27(Daxad 27)(ダブリュー・アール・グレース ケミカル デイビジョン[W.R. Grace Chemical Division])を添加することによつてケイ酸ナトリウム溶液を調製した。この溶液を約15℃まで冷却した。

1部の硫酸アルミニウム(17.2 wt%の Al_2O_3)を16.4部の水に加え、続いて2.4部の硫酸(93 wt%の H_2SO_4)および1.2部の NaCl を加えることによつて酸溶液を調製した。

これらの溶液を3.9部の NaCl を添加しながら

(28)

リカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカーソリア、シリカーペリリアおよびシリカーチタニア、ならびに三成分組成物、例えばシリカーアルミナーソリア、シリカーアルミナージルコニア、シリカーアルミナーマグネシアおよびシリカーマグネシアージルコニアのような多孔質のマトリックス物質と複合することができる。このマトリックスは非ゲルの形をしていることができる。ゼオライト成分と無機酸化物のゲルマトリックスとの相対的割合は無水物基準で乾燥複合物に対して1〜99重量%、さらに通常は5〜80重量%の範囲のゼオライト含量で大幅に変わることができる。

この発明で述べられる触媒の存在下でのシクロヘキサノンオキシムの転化は一般に0.01〜10 LHSV、149〜538℃(300〜1,000°F)および3.45〜3447.1 KPa(0.5〜500 psig)で起る。これには適当ないかなる反応容器も用いることができることを理解すべきである。

有効な溶剤にはベンゼン、キシレン、トルエンおよび同様の化合物がある。普通、生成物から容

(29)

攪拌容器中で混合した。酸化物として表わされるゲルのモル比は次の通りである。

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=78.4$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=49.9$$

1.6部のn-プロピルブロマイドおよび3.2部のメチルエチルケトンと1.9部のトリ-n-プロピルアミンを加えることによつて有機溶液を調製した。

前記のゲルを約95℃に加熱した後、攪拌を弱め、このゲルの上に前記の有機溶液を加えた。この混合物を95°〜110℃で14時間保持し、次いで激しい攪拌を再開した。約65%のゲルが結晶化したとき、温度を150°〜160℃に上げ、その温度で結晶化が完結するまで保持した。未反応有機物をフラッシングによつて除去し、残留内容物を冷却した。

ゼオライトのスラリー状生成物をスラリー1部当り4〜5部の水とスラリー1部当り0.0002部の凝集剤(ローム アンド ハース社[Rohm & Haas]のプリマフロクC-7[Primafloc C-7])

(30)

で希釈し、沈降させ、そして上澄み液を抜き取った。沈降した固体を前工程の元の容量まで水とスラリー1部当り0.00005部の凝集剤で再スラリー化した。沈降後、水性相をデカンテーションした。この操作をゼオライトのナトリウム水準が1.0 wt% 以下になるまで繰り返した。洗浄されたゼオライトを次に通過、乾燥した。

乾燥ゼオライトを次にアルミナおよび水と混合した。次に、0.16 cm (1/16インチ)のペレットに押し出し、乾燥した。押し出された物質は35部のアルミナ当り65部のZSM-5を含有していた。

乾燥された押出物を流動している窒素中で538℃において3時間煏焼した。冷却後、その押出物を硝酸アンモニウム交換溶液(約0.08ポンド-NH₄NO₃/ポンド-押出物)と外囲温度において1時間接触させた。この交換を次にナトリウム水準が0.05 wt% 以下になるまで繰り返した。押出物を洗浄し、乾燥し、そして流動しているガス混合物(約10%の空気-90%の窒素)中で

(31)

機溶液を加えた。この容器を密封し、攪拌せず、~105℃まで加熱し、その温度で14~15時間保持して有機化合物を予備反応させた。予備反応期間の終点で攪拌を止めて最初の結晶化の期間をスタートさせた。75~80時間後、その温度を160℃に昇温し、その温度で3時間保持して結晶化を完結させた。過剰の、又は未反応の有機化合物をフラッシングで除き、そのオートクレーブの内容物を冷却し、取り出した。生成物をX線回折によつて分析すると、標準試料に基づいて結晶化度100%のZSM-5であることが示された。

完全に洗浄し、そして~120℃で乾燥した後、このゼオライトを次にアルミナおよび水と混合した。これを次に0.16 cm (1/16インチ)のペレットに押し出し、そして乾燥した。この押し出された物質は35部のアルミナ当り65部のZSM-5を含有していた。

この乾燥押出物を流動している窒素中で538℃において3時間煏焼した。冷却後、その押出物

(33)

538℃において6時間煏焼した。

実施例 2

この実施例は他の金属カチオンを含有しているZSM-5を説明するものである。16.7部の水と28.9部のケイ酸ナトリウム(28.7 wt% のSiO₂、8.9 wt% のNa₂O、62.4%のH₂O)を混合し、続いて0.08部のダクサド27(ダブリュー・アール・グレース ケミカル ディビジョン)を添加することによつてケイ酸ナトリウム溶液を調製した。

1部の硫酸アルミニウム(17.2 wt% のAl₂O₃)を17.1部の水に添加し、続いて2.4部の硫酸(95 wt% H₂SO₄)および3.4部のNaClを添加することによつて酸溶液を調製した。

これらの溶液を2.0部のNaClを添加しながら攪拌容器中で混合した。1.7部のn-プロピルブロマイドおよび3.2部のメチルエチルケトンと1.9部のトリ-n-プロピルアミンに加えることによつて有機溶液を調製した。

前記ゲルの攪拌を止め、このゲルの上に前記有

(32)

を硝酸アンモニウム交換溶液(約0.4ポンド-NH₄NO₃/ポンド-押出物)と外囲温度において1時間接触させた。この交換をナトリウム水準が0.05 wt% 以下になるまで繰り返した。押出物を次に硝酸ニッケル交換溶液(約0.7ポンド-Ni(NO₃)₂・6H₂O/ポンド-押出物)と89~90℃において4時間接触させた。押出物を次に洗浄し、乾燥し、そして流動している空気中で538℃において3時間煏焼した。

実施例 3

シクロヘキサノンオキシムの8%ベンゼン溶液を調製した。実施例1のHZSM-5の触媒床を適当な反応容器に入れ、その上に前記オキシムの8%ベンゼン溶液を1.7 LHSV(液体時間当り空間速度)で350℃(832°F)の温度および101.3 KPa(1気圧)の圧力において供給した。350℃(832°F)における転化は15時間までの時間内で定量的であつた。

350℃(832°F)において、15時間の操作後転化が急速に落ちること、そしてこの同じ触

(34)

媒による転化が空気再生を行うと最大値にもどることが示された。触媒を再生することができる回数に制限はないようである。

実施例 4

シクロヘキサノンオキシムの14.4%ベンゼン溶液を調製し、HZSM-5の床の上に1.7LHSV(液体時間当り空間速度)で350℃(832°F)の温度および101.3KPa(1気圧)の圧力において供給した。実施例1のHZSM触媒を研き、反応容器に加えた。

350℃(832°F)において、その転化は約15時間の操作後に急速に落ち始め、そしてシクロヘキサノンオキシムの転化は約21時間の操作において約40%の転化率に落ちることが示された。

実施例5および6

HZSM-11およびHZSM-23のゼオライト触媒を用いて同様の結果を得た。HZSM-11およびHZSM-23ゼオライトはそれぞれ72および112の SiO_2 対 Al_2O_3 の比を有していた。煅

(35)

350℃(832°F)の温度および101.3KPa(1気圧)の圧力で供給した。このレー触媒は1部のレーゼオライト(ReO_2 -17%、 Al_2O_3 -19%、 SiO_2 -62%、 NaO -2%)と $1/2$ 重量部の α -アルミナの煅焼粉末の混合物からペレット化した。最初はオキシムの本質的に完全な転化が観察された。約5時間以内にオキシムの転化は40wt%以下に落ちた。

実施例 8

実施例3~7で用いた試験と同様の試験において、Ni含有HZSM-5触媒は管状反応器試験において触媒のHZSM-5群と同様の挙動を示した。試験された触媒は実施例2に記載されている。

シクロヘキサノンオキシムの14.5%ベンゼン溶液をこの触媒の上に1.7LHSV、350℃(832°F)の温度および101.3KPa(1気圧)の圧力において供給した。実施例4で試験したHZSM-5触媒の場合と同様に、本質的に完全なオキシムの転化が最初観察され、約15時間後に転化は急速に落ち始め、そして約21時間の操作

(37)

焼したゼオライト粉末は $1/2$ 重量部の煅焼した α -アルミナ粉末と組み合わせ、ペレット化し、そして破砕した。原料のベンゼン溶液を調製した。これらはそれぞれ13.7重量%および14.7重量%のシクロヘキサノンオキシムを含有していた。前記実施例のように、老化実験を管状反応器中で350℃(832°F)、LHSV1.7および101.3KPa(1気圧)において行つた。シクロヘキサノンオキシムの、操作時間に関する転化挙動は実施例4で試験したHZSM-5の挙動と同様であつた。HZSM-11触媒の場合、転化は19時間の操作後に約40%まで降下した。HZSM-23触媒については、転化は流れについて約18時間後に約40%まで降下した。

実施例 7

実施例3~6と同様の試験において、レー(REY)(希土類交換Yゼオライト)は管状反応実験において極めて乏しい性能を示した。シクロヘキサノンオキシムを14.5%含有するベンゼン溶液を破砕ペレットの触媒床の上に1.7LHSV、

(36)

後転化率は40%以下に落ちた。

実施例 9

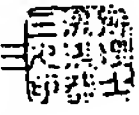
前記ZSM-5の例のように、パラジウム-亜鉛含浸HZSM-5を含有する触媒はレー触媒の例より優れた性能を示した。アンモニウム交換ZSM-5を煅焼し、煅焼ゼオライト25g当り6gの硝酸亜鉛6水和物の溶液と接触させ、乾燥し、そして煅焼した。この物質を次に煅焼された亜鉛含有ゼオライト25g当り0.62gのパラジウムテトラアミンクロライドの溶液と接触させ、乾燥し、そして煅焼した。この2回含浸ゼオライトの分析は重量でパラジウムは0.9%、亜鉛は4.5%であることを示した。このゼオライト成分をアルミナ粉末と35部-アルミナ対65部-ゼオライトの重量比で組み合わせ、ペレット化し、そして破砕した。

管状反応器試験において、シクロヘキサノンオキシムを14.6%含有するベンゼン溶液を1.7LHSV/時間で350℃に保持されている触媒に加えた。始めに観察された本質的に完全な転化は

(38)

約10時間後急速に落ち始めたと判定される。約
17時間に40重量%以下の転化率が認められた。
(15.9時間および19.3時間の操作後、観察さ
れた転化率はそれぞれ58.2wt% および27.0
wt% であつた)。

特許出願人 モービル・オイル・コーポレーション

代理人 弁理士 湯 浅 恭 
(外2名)